

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-257073  
(43)Date of publication of application : 18.12.1985

---

(51)Int.CI. H01M 4/40

---

(21)Application number : 59-113631 (71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD  
(22)Date of filing : 02.06.1984 (72)Inventor : NAGAI TATSU  
KAJITA KOZO

---

## (54) LITHIUM SOLID ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lithium solid electrolyte secondary battery excellent in its charging and discharging properties by using a lithium-lead alloy for a negative pole.

CONSTITUTION: A lithium-lead alloy is used for the negative pole in a solid electrolyte secondary battery. By alloying lithium with lead, the lithium, which is going to be dendrite during charging process, is made to be rapidly diffused into lead by alloying reaction with lead, while suppressing dendrite growth of lithium for heightening its charging and discharging properties.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A) 昭60-257073

⑯ Int.Cl.  
H. 01 M 4/40

識別記号 行内整理番号  
2117-5H

⑮ 公開 昭和60年(1985)12月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 リチウム固体電解質二次電池

⑤ 特願 昭59-113631

⑥ 出願 昭59(1984)6月2日

⑦ 発明者 長井 龍 茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
⑧ 発明者 梶田 耕三 茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
⑨ 出願人 日立マクセル株式会社 茨木市丑寅1丁目1番88号  
⑩ 代理人 弁理士 三輪 錠雄

明細書

1 発明の名称

リチウム固体電解質二次電池

2 特許請求の範囲

(1) 正極、リチウムイオン伝導性固体電解質および負極を備えてなるリチウム固体電解質二次電池において、負極にリチウム-鉛合金を用いたことを特徴とするリチウム固体電解質二次電池。

(2) 負極を真空蒸着法により形成した特許請求の範囲第1項記載のリチウム固体電解質二次電池。

(3) 真空蒸着法が二元同時蒸着法である特許請求の範囲第2項記載のリチウム固体電解質二次電池。

(4) 真空蒸着法がフラッシュ法である特許請求の範囲第2項記載のリチウム固体電解質二次電池。

3 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明はリチウム固体電解質二次電池に関する。

〔背景技術〕

従来のリチウム固体電解質電池の負極には単体のリチウム金属が用いられることが多かった。そして、充放電が可能なりチウム固体電解質二次電池になると例が少なく、充電要素のすべてを気相法で形成した正極／電解質／負極／が二硫化チタン／ $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ － $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ／リチウムからなる電池が報告されているだけである。

しかしながら、上記電池の場合、リチウム負極内のリチウムの拡散がそれほど速くないため、急速な充電を行なうと電解質内にリチウムのデンドライト成長が生じ、構造的に割れを生じたり、短絡事故を生じて充放電特性が低下するおそれがあった。

〔発明の目的〕

本発明は上述した従来技術の欠点を解消するためになされたもので、充放電特性の優れたリチウム固体電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 〔発明の概要〕

本発明は負極にリチウム-鉛合金を用いることによってリチウム固体電解質二次電池の充放電特性を向上させたものである。

すなわち、リチウムを鉛合金化することにより、充電時デンドライト化しようとするリチウムを鉛との合金化反応によって鉛中に急速に拡散させ、リチウムのデンドライト成長を抑制して充放電特性を高めたのである。

本発明において、リチウム-鉛合金のリチウムと鉛の原子量比としてはリチウム：鉛が85:15~5:95の範囲、特に80:20~20:80の範囲が好ましい。すなわちリチウムの量が前記範囲より多くなると鉛合金化することによる充放電特性の向上効果が十分に發揮されず、リチウムの量が前記範囲より少なくなると開路電圧が低下し、大きな放電容量を得ようすると負極体積が増加し、その結果、電池の薄形化、小形化が十分に達成し得なくなるからである。ただし、小電流で長期間の使用が要望される用途ではリチウム

量が前記範囲の旗下限であるリチウム：鉛の原子量比が5:9.5付近のものでも充放電特性の優れた二次電池として十分に使用可能である。

正極活性質は、二次電池の正極活性質として使用可能なものであれば特に限定されることはないが、たとえば二硫化チタン(TiS<sub>2</sub>)、二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)、三硫化モリブデン(MoS<sub>3</sub>)、二硫化鉄(FeS<sub>2</sub>)、磁化ジルコニウム(ZrS<sub>2</sub>)、二硫化ニオブ(NbS<sub>2</sub>)、三硫化リニッケル(NiPS<sub>3</sub>)などの遷移金属のカルコゲン化物や活性炭素繊維などが二次電池特性が優れていることから好ましい。そして電池の薄形化をはかる上からは化学気相成長法(ケミカルベーバーディポジション法)による正極形成が可能な二硫化チタンが特に好ましい。

固体電解質としては種々のものが使用可能であるが、分解電圧が高いLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>N-LiIなどが特に好ましい。

リチウム-鉛合金の製造は、たとえばリチウムと鉛とを溶融して合金化する冶金法によって行な

うことができるし、また後述するように蒸着によつて行なうこともできる。そして負極の形成にはシート状にしたリチウム-鉛合金の所望形状への打ち抜きや、リチウム-鉛合金粉末の加圧成形などの種々の方法を探り得るが、電池の薄形化をはかる上からは蒸着によるのが好ましい。

蒸着による場合、リチウムと鉛との原子量比を所望割合に保つには二元同時蒸着法やフラッシュ蒸着法によるのが好ましい。二元同時蒸着法ではリチウムと鉛とを別々の蒸着用ポートに載せ、温度を所定温度に加熱して蒸着させて、負極形成と同時にリチウムと鉛の合金化が行なわれる。またフラッシュ法による場合も蒸着源としてリチウム-鉛合金粉末のみならず、リチウム粉末と鉛粉末とを所定割合で使用することにより負極形成することも可能であり、この場合には負極形成と同時にリチウムと鉛の合金化が行なわれる。

## 〔実施例〕

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

## 実施例 1

ガラス基板上に四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)と硫化水素(H<sub>2</sub>S)をソースガスとしアルゴンガスをキャリアーとしてケミカルベーバーディポジション法(CVD法)により二硫化チタン(TiS<sub>2</sub>)の薄膜を形成した。その厚みは10μmで、これは0.6 mAh/cm<sup>2</sup>の電気量に相当する。

上記二硫化チタン正極上にLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固溶体とLi<sub>2</sub>Oをターゲットとしてスパッタ蒸着法によりアモルファス状のLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>系固体電解質を6μmの厚さに形成し、固体電解質層とした。

つぎにリチウムと鉛をそれぞれ別々のタンクステン製ポートに載せ、2×10<sup>-6</sup>mmHgの真空中で二元同時蒸着を行なった。ポート温度を調節(リチウム側450℃、鉛側880℃)しリチウムと鉛の原子量比が60:40になるように設定した。また負極の量は合金中のリチウムの量が電気量にして3mAh/cm<sup>2</sup>相当量となるようにした。

上記のようにしてガラス基板上に形成した発電

要素をその基板とともにセラミック製スペーサと2枚の金属封口板で密封し、第1図に示すような電池を作製した。第1図において、1はガラス基板で、2は前記のようにガラス基板1上にCVD法で形成した二酸化チタンの薄膜よりなる正極であり、3は正極2上にスパッタ法により形成した $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 固体電解質層である。4は上記固体電解質層3上に前記のように二元同時蒸着法によって形成した原子量比が60:40のリチウム-鉛合金の蒸着膜よりなる負極である。5はアルミニナ系セラミック製のスペーサであり、6および7は鉄ニッケル合金製の封口板で、封口板6とスペーサ5との間およびスペーサ5と封口板7との間ははんだで溶接して密閉されている。

上記電池の開路電圧を測定したところ、2.10Vであった。また、この電池を充電電流、放電電流とも $16\mu\text{A}/\text{cd}$ で、充電終止電圧2.70V、放電終止電圧1.2Vの条件下でサイクルテストを行なった結果を第2図に線Wで示す。

#### 比較例1

たほかは実施例1と同様にして電池を作製した。いずれの電池においても正極の電気量は0.6mA·h/cd相当量で、負極の電気量は3mA·h/cd相当量である。

第 1 表

	原子量比		ポート温度(℃)	
	リチウム	鉛	リチウム側	鉛側
実施例2	80	20	450	810
実施例3	70	30	450	850
実施例4	50	50	450	890
実施例5	40	60	450	900
実施例6	30	70	450	910
実施例7	20	80	450	920
実施例8	10	90	450	930

上記実施例2～8の電池の開路電圧を測定するとともに実施例1と同条件下で充放電サイクルテ

正極、固体電解質層までは実施例1と同様に形成し、リチウム単体を蒸着法により $3\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cd}$ 相当量形成して負極としたほかは実施例1と同様にして電池を作製した。

この電池の開路電圧を測定したところ、2.40Vであった。また、この電池を充電電流、放電電流とも $16\mu\text{A}/\text{cd}$ で、充電終止電圧2.7V、放電終止電圧1.2Vの条件下でサイクルテストを行なった結果を第2図に線Wで示す。

第2図に示すように比較例1の電池は充放電200サイクル後には放電容量が $0.22\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cd}$ に低下したが、本発明の実施例1の電池は充放電2000サイクル後も $0.35\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cd}$ 以上の放電容量を有していた。

#### 実施例2～8

リチウムと鉛の原子量比が80:20、70:30、50:50、40:60、30:70、20:80、10:90になるようリチウム側および鉛側のタンクステン製ポートへの加熱温度を第1表に示すように調節し、リチウムと鉛の二元同時蒸着を行なって負極形成し

8

ストを行なった。

開路電圧の測定結果および充放電2000サイクル後の放電容量を第3図に示す。また前記実施例1の電池および比較例1の開路電圧および充放電200サイクル後の放電容量も併せて第3図に示す。

第3図に示すように鉛の量が多いとリチウムの充放電可逆性そのものは向上するが、開路電圧が低下し、また負極中のリチウムの密度が薄くなつてリチウムの放電利用率が低下するので、リチウム-鉛合金中のリチウムと鉛の原子量比としては85:15～5:95の範囲、特に80:20～20:80の範囲が好ましい。

#### 実施例9

実施例1と同様にしてガラス基板上に正極、固体電解質層の形成を行なった。

つぎに $2 \times 10^{-6}\text{mmHg}$ の真空中でリチウムと鉛の原子量比60:40のリチウム-鉛合金粉末を1200℃に加熱したタンクステン製ポート上に10分間かけて滴下し、フラッシュ蒸着法により前記固体電解質層上にリチウムと鉛との原子量比60:40のリチ

ウム-鉛合金の蒸着膜をリチウムの電気量で3 m A h/cm<sup>2</sup>相当量形成して負極とし、これらの発電要素を用いたほかは実施例1と同様にして電池を作製した。なお正極の電気量は0.6 m A h/cm<sup>2</sup>相当量である。

上記電池の開路電圧を測定したところ2.10Vであり、負極を二元同次蒸着法で形成した実施例1の電池の開路電圧と同じであった。また、この電池を実施例1と同様の条件下で充放電サイクルテストを行ない、その結果を第4図に線Bで示した。なお第4図中の線Wは前記比較例1の充放電サイクルテストの結果を示すものである。

この第4図に示す結果から明らかなように、比較例1の電池では充放電2000サイクル後に放電容量が0.22 m A h/cm<sup>2</sup>に低下するが、本実施例の電池は前記実施例1の電池同様に充放電2000サイクル後も0.33 m A h/cm<sup>2</sup>以上の放電容量を有していた。

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば充放電特

性が優れたりチウム固体電解質二次電池が提供された。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のリチウム固体電解質二次電池の一実施例を示す断面図であり、第2図は本発明の実施例1の電池と従来電池である比較例1の電池の充放電サイクルテストの結果を示す図である。第3図は本発明の実施例1~8の電池と比較例1の電池の開路電圧と充放電2000サイクル後における放電容量をリチウムと鉛との原子量比と関連づけて示した図であり、第4図は本発明の実施例9の電池と比較例1の電池の充放電サイクルテストの結果を示す図である。

2…正極、3…固体電解質層、4…負極

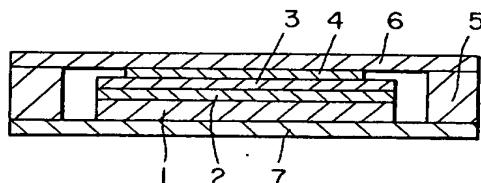
特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三輪 雄一  
三輪 雄一  
印鑑

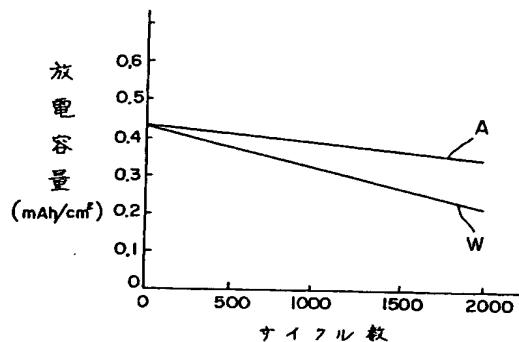
1 1

1 2

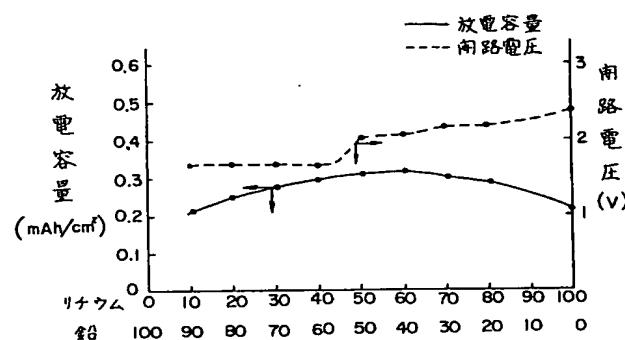
第1図



第2図



第3図



第4図

